

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-301934

(43)公開日 平成9年(1997)11月25日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 211/54		8828-4H	C 0 7 C 211/54	
217/92		7457-4H	217/92	
C 0 9 K 11/06			C 0 9 K 11/06	Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 28 頁)

(21)出願番号 特願平8-140960

(22)出願日 平成8年(1996)5月10日

(71)出願人 394013644

ケミプロ化成株式会社

兵庫県神戸市中央区東川崎町1丁目3番3号

(72)発明者 城戸 淳二

奈良県北葛城郡広陵町馬見北9-4-3

(72)発明者 福岡 直彦

兵庫県神戸市中央区東川崎町1丁目3番3号 ケミプロ化成株式会社内

(72)発明者 武田 孝

兵庫県神戸市中央区東川崎町1丁目3番3号 ケミプロ化成株式会社内

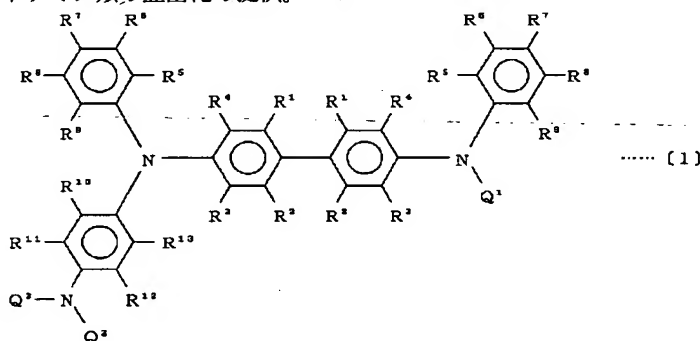
(74)代理人 弁理士 友松 英爾 (外1名)

(54)【発明の名称】 高分子量芳香族アミン化合物およびそれよりなるホール輸送性材料

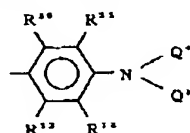
(57)【要約】 (修正有)

*【解決手段】 一般式1

【課題】 スターバーストアミン類の豊富化の提供。 *



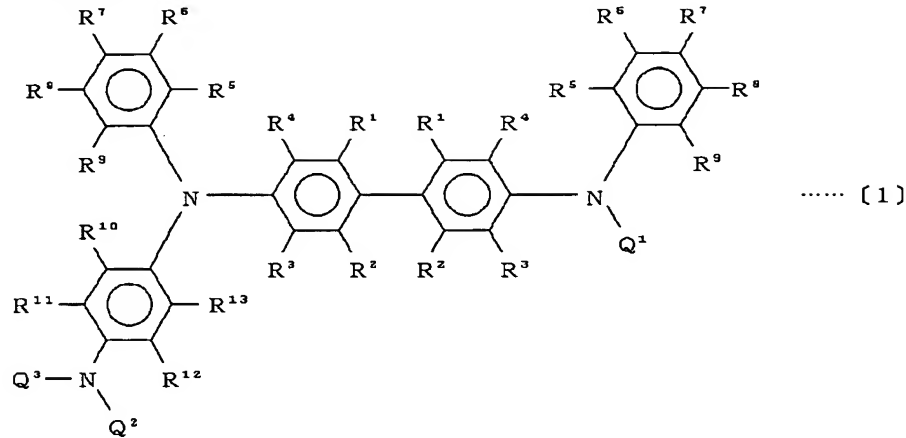
(Q¹ は低級アルキルおよび低級アルコキシ基から選ばれた置換基を有することもあるアリール基および一般式



の基から独立して選ばれた基であり、Q² ~ Q⁵ は低級アルキルおよび低級アルコキシ基から選ばれた置換基を有することもあるアリール基から独立して選ばれた基であり、R¹ ~ R¹³ は水素、低級アルキル基および低級アルコキシ基から独立して選ばれた基である) の高分子量芳香族アミン化合物。

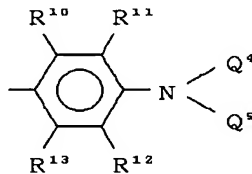
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式〔1〕

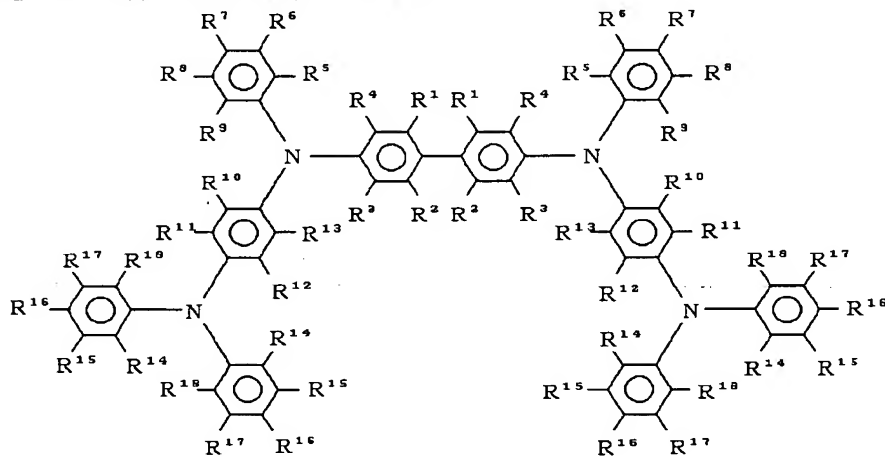


(式中、Q¹は低級アルキルおよび低級アルコキシ基よりなる群から選ばれた置換基を有することもある、アリール基および式

【化2】



で表わされる基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれ*



(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷およびR¹⁸は水素原子、低級アルキル基および低級アルコキシ基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基である)で表わされる高分子量芳香族アミン化合物。

【請求項3】 請求項1または2記載の高分子量芳香族アミン化合物よりなるホール輸送性材料。

※た基であり、Q²、Q³、Q⁴およびQ⁵は低級アルキルおよび低級アルコキシ基よりなる群から選ばれた置換基を有することもある、アリール基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²およびR¹³は、水素原子、低級アルキル基および低級アルコキシ基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基である)で表わされる高分子量芳香族アミン化合物。

【請求項2】 下記一般式〔2〕

【化3】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機EL素子などのホール輸送性材料として有用な高分子量芳香族アミン化合物に関する。

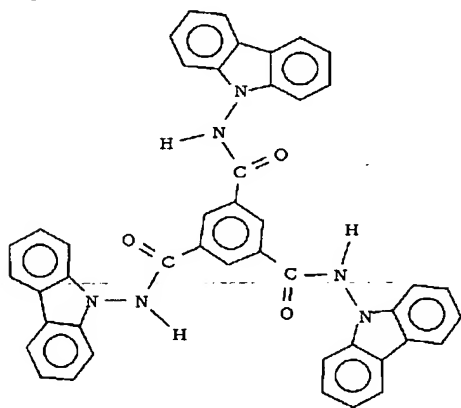
【0002】

50 【従来の技術】一般に機能性色素分子は平面的であり結

晶性が高い。このような色素分子を薄膜化して機能性デバイスを作製する場合、理想的には単結晶薄膜の作製がベストである。しかし、実際には多結晶の膜が生成しやすく、結晶粒界は電荷トラップや上部電極の作製の際、電氣的短絡の原因となる。したがって、簡単な方法でマクロな均一性を得るための別の方策としてアモルファス膜の作製が候補となる。高い熱安定性を有する無機物やポリマーのアモルファスはすでに様々な分野で利用されている。しかし、低分子色素化合物のアモルファスは耐熱性が低いと考えられ、これまで低分子材料は主に熱安定性のポリマーと複合化されて用いられてきた。ところが、1987年に低分子色素のアモルファス蒸着膜を積層した有機EL素子が出現するに至って、低分子色素アモルファス自身にも耐熱性が要求されるようになった。ここから耐熱性のある低分子アモルファス材料という概念が生まれ、これはこれまでにない新しい材料系であることが認識されるようになった。そして、耐熱性低分子アモルファス色素材料は有機ELに留まるだけでなく、記録媒体、表示媒体、太陽電池、カラーフィルター、電子写真用感光体などの機能性有機色素化合物を用いる種々の応用や、新しい応用にも広がる可能性を持つことから、今後の発展が期待できる。現在までに、有機EL用色素を始め、放射状のスターバースト分子やトリカルバゾールなど、種々の耐熱性アモルファス色素材料が合成されている。

【0003】下記式のトリカルバゾール

【化4】

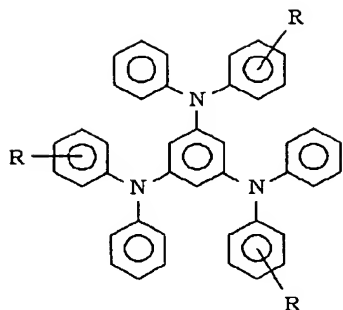


は1993年に東芝が開発した有機材料で、分子量が約500の低分子でありながらガラス転移温度(Tg)が230℃とエンジニアリングプラスチック並みの耐熱性を持つ。従来、耐熱性が最も高かった有機低分子よりTgは約30℃も高い。同社は、分子構造とTgの関係をエントロピーやエンタルピーといった熱力学的パラメーターとTgの関係を定量的に明らかにした。その結果、耐熱性を高めるための分子設計の方針として、①分子量を高める、②分子の対称性を高める、③分子鎖を短くして球状に近づける、④剛直性を持たせる、⑤水素結合を導入するなどを挙げた。

【0004】放射状のスターバースト分子は大阪大学の城田らがトリフェニルアミン骨格を持つスターバーストアミンを合成し、有機EL素子に応用した報告がある。合成された代表的な化合物は下記

【化5】

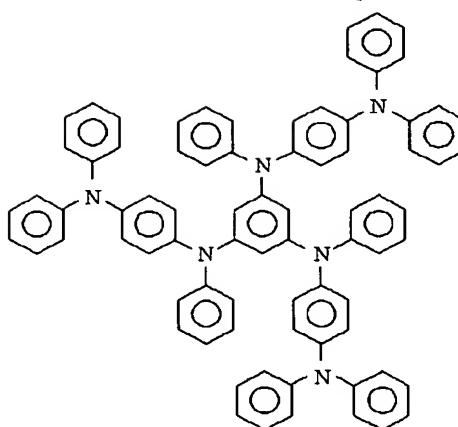
5



R = H : TDAB

R = CH₃ : MTDATA

6



p-DPA-MDAB

である。これらのスターバーストアミンのTgは46℃
 ~180℃で、o-, m-, p-MTDABの透明なア
 モルファスガラス状態は室温で安定でo-MTDABは
 3ヶ月以上、m-, p-MTDABについては1年以
 上、結晶化は観察されなかった。この材料を有機EL素
 子のホール輸送層に用いたm-MTDATA/TPD/
 Alqの素子は300cd/cm²の輝度において2.
 31m/Wとm-MTDATAを用いない素子の発光効
 率1.71m/Wと比べると高い発光効率を示した。一
 定電流密度における素子の耐久性についても、輝度(初
 期値300cd/cm²)半減期はm-MTDATAを
 用いた素子で300時間であるのに対して用いていない
 素子では150時間であった。これはスターバーストア
 ミンのエネルギーレベルがTPDのHOMOとITOの
 30 中間に位置することから、ITOからのホールの注入が*

*容易に行われるために生じた結果である。また、これは
 TPD単層の素子は短時間で漏れ電流を発生するのに対
 してm-MTDATAは漏れ電流を発生しない。このこ
 20 とはm-MTDATAのアモルファスフィルム
 の安定性に起因している。このようにスターバーストア
 ミンイオン化ポテンシャル(Ip)が低く、膜のアモルファ
 ス安定性に優れた材料である。

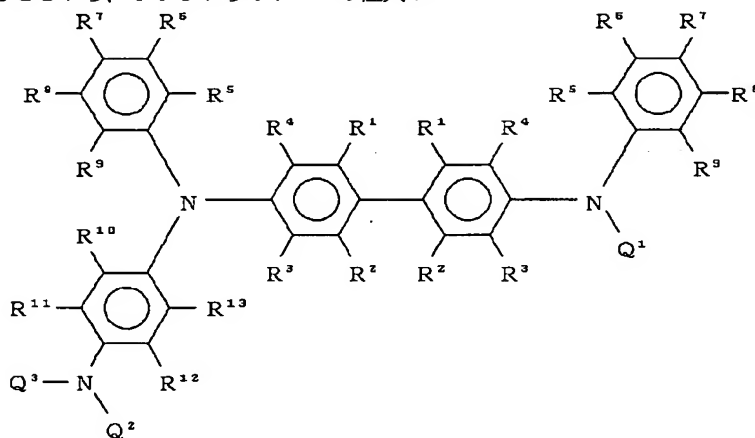
【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、スターバ
 ーストアミン類の豊富化を目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の第一は、下記一
 般式〔1〕

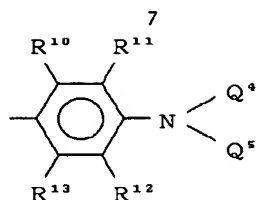
【化6】



.....〔1〕

(式中、Q¹は低級アルキルおよび低級アルコキシ基よ
 りなる群から選ばれた置換基を有することもある、アリ
 ール基および式

【化7】

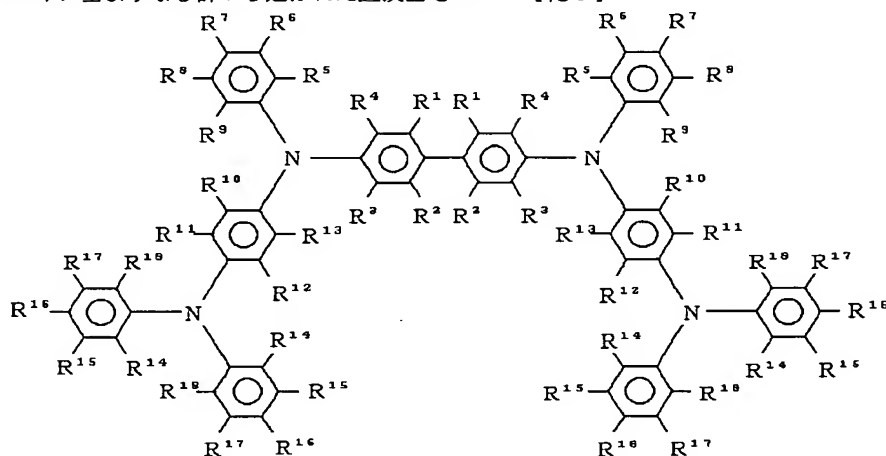


で表わされる基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 および Q^4 は低級アルキルおよび低級アルコキシ基よりなる群から選ばれた置換基を*

*有することもある、アリール基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、水素原子、低級アルキル基および低級アルコキシ基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基である)

【0007】前記化合物としては、とくに下記一般式【2】

【化8】



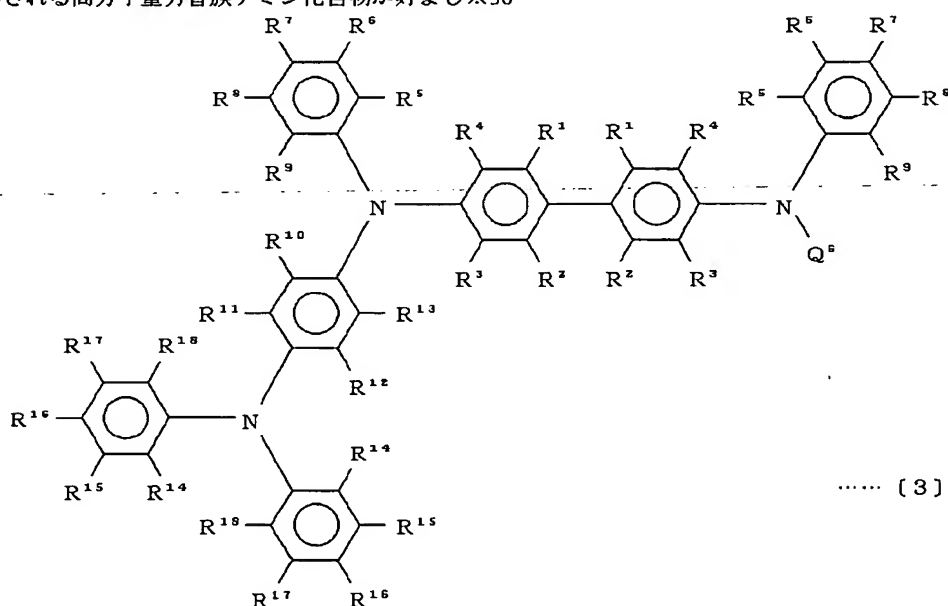
.....【2】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} および R^{18} は水素原子、低級アルキル基および低級アルコキシ基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基である)で表わされる高分子量芳香族アミン化合物が好まし※30

※い。

【0008】前記一般式【1】で示される化合物のうち、一般式【3】

【化9】



.....【3】

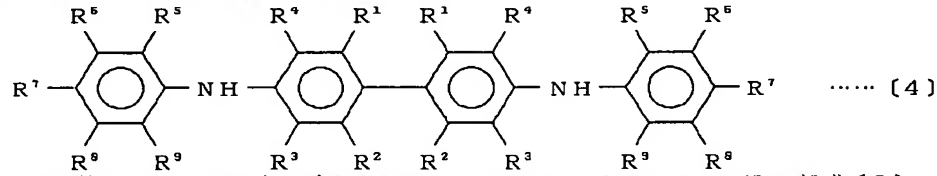
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} お

よび R^{1*} は、水素原子、低級アルキル基および低級アルコキシ基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 Q^6 は、低級アルキルおよび低級アルコキシよりなる群から選ばれた置換基を有することもある、アリ*

*ール基である)を製造する方法はつぎのとおりである。

【0009】下記一般式〔4〕

〔化10〕



(式中、 $R^1 \sim R^9$ は前記と同一である)で表わされる 10※4'-ジアミンに、下記一般式〔5〕
N, N'-ジフェニル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンに、※

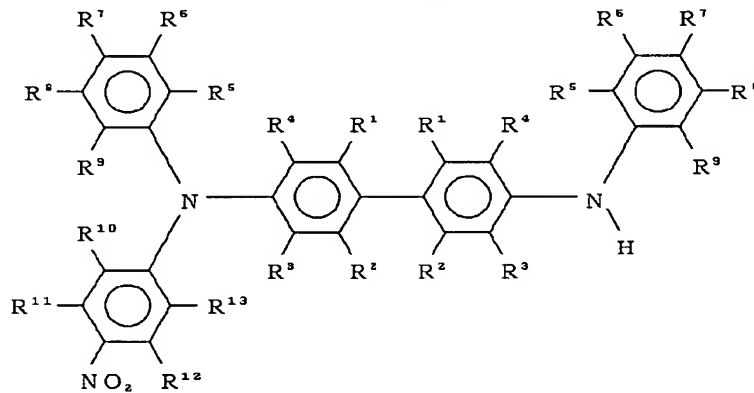
〔化11〕



(式中、 $R^{10} \sim R^{13}$ は前記と同一であり、Xはハロゲンである)で示される1-ハロゲン化-4-ニトロベンゼンを反応させて、

★【0010】下記一般式〔6〕

〔化12〕

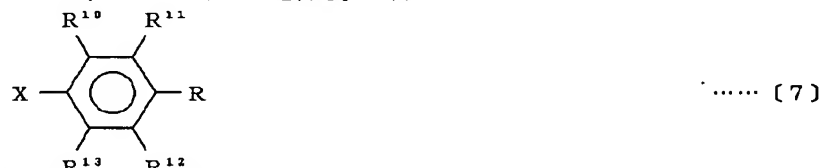


.....〔6〕

(式中、 $R^1 \sim R^{13}$ は前記と同一である)で示される N, N'-ジフェニル-N-(4-ニトロフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを得る。 ☆

☆【0011】ついで、これに下記一般式〔7〕

〔化13〕

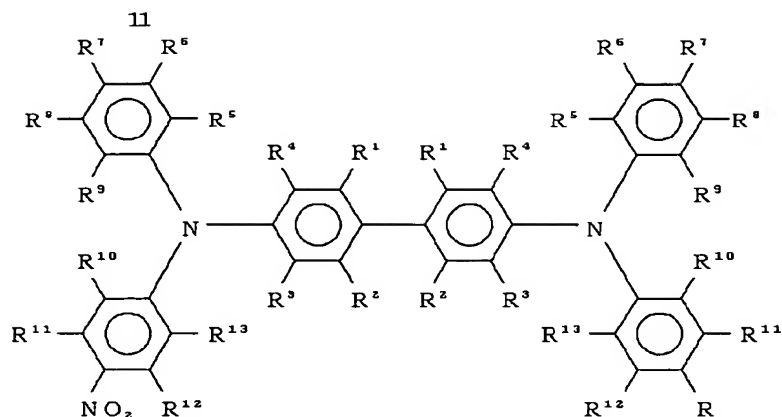


.....〔7〕

(式中、 $R^{10} \sim R^{13}$ は前記と同一であり、Rは水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基および置換基を有することもある、アリール基であり、前記置換基は、低級アルキル基または低級アルコキシ基であり、Xはハ

ロゲンである)で示されるハロゲン化アリールを反応させ、下記一般式〔8〕

〔化14〕

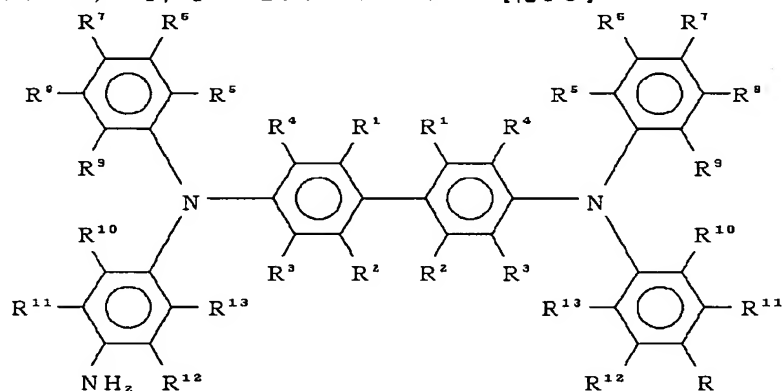


..... [8]

(式中、 $R^1 \sim R^{13}$ および R は前記と同一である)で示されるN, N'-ジフェニル-N-(4-ニトロフェニル)-N'-(フェニル)-1, 1'-ビフェニル- *

* 4, 4'-ジアミンを得る。

【0012】さらにこれを還元して下記一般式〔9〕【化15】

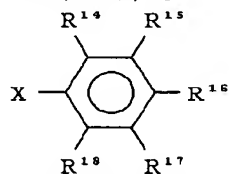


..... [9]

(式中、 $R^1 \sim R^{13}$ および R は前記と同一である)で示されるN, N'-ジフェニル-N-(4-アミノフェニル)-N'-(フェニル)-1, 1'-ビフェニル- *

* 4, 4'-ジアミンとする。

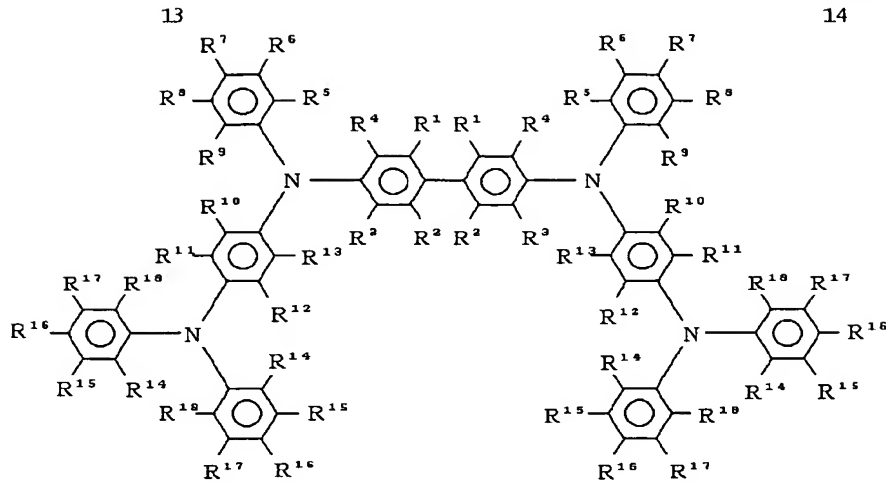
【0013】つづいて、これに下記一般式〔10〕【化16】



..... [10]

(式中、 $R^{14} \sim R^{18}$ および X は前記と同一である)で示されるハロゲン化ベンゼンを反応させることにより前記一般式〔3〕で示される高分子置芳香族アミン化合物を製造することができる。

【0014】また、前記一般式〔1〕で示される化合物のうち、一般式〔2〕【化17】



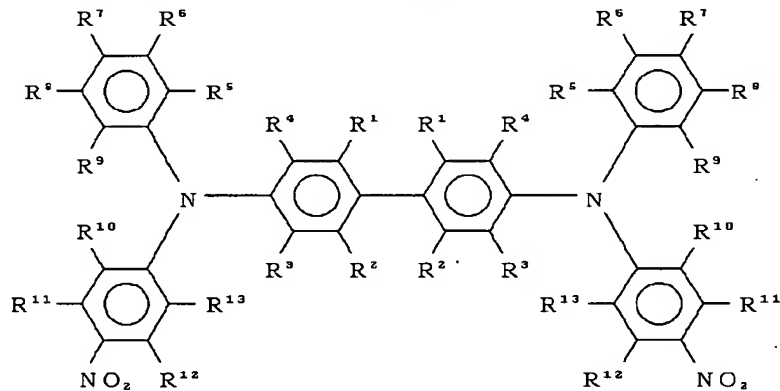
..... [2]

(式中、 $R^1 \sim R^{18}$ は前記と同一である)で表わされる化合物を製造する方法はつぎのとおりである。

【0015】前記一般式〔4〕で示されるN, N'-ジフェニル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン*20

*に、前記一般式〔5〕で示される1-ハロゲン化-4-ニトロベンゼンを反応させて、下記一般式〔11〕

【化18】

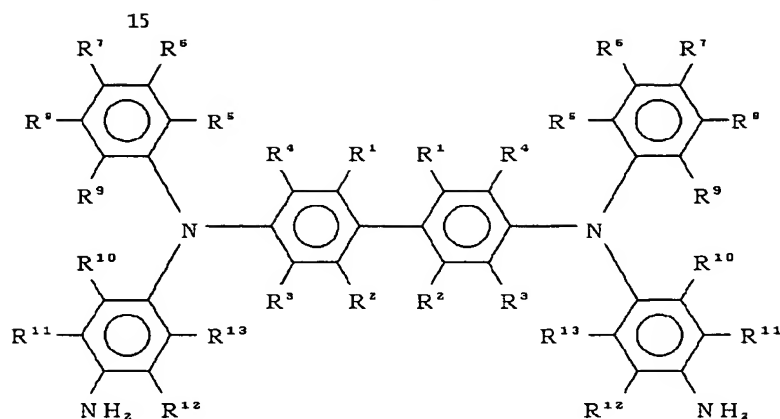


..... [11]

(式中、 $R^1 \sim R^{13}$ は前記と同一である)で示されるN, N'-ジフェニル-N, N'-(4-ニトロフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを得る。

【0016】ついで、これを還元して、下記一般式〔12〕

【化19】



..... [12]

(式中、R¹~R¹³は前記と同一である)で示されるN, N'-ジフェニル-N, N'-(4-アミノフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを得た。

【0017】ついで、これに前記一般式〔10〕で示されるハロゲン化ベンゼンを反応させることにより、前記一般式〔2〕で示される高分子量芳香族アミン化合物を製造することができる。

【0018】本発明の一般式〔1〕、〔2〕、〔3〕で示される高分子量芳香族アミン化合物は、新しいタイプのスターバースト型アミン化合物であって、ホール輸送性を示すので、この性質を利用して、ホール輸送性材料として各種電子部品に使用することができ、とくに有機EL素子のホール輸送性材料として有用である。

【0019】前記低級アルキルや低級アルコキシにおける炭素数は通常1~8、好ましくは1~3である。また、前記アリール基は、フェニル基、ジフェニル基、ナフチル基などを挙げることができる。

【0020】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

【0021】実施例における各データの測定方法はつぎに示すとおりである。

(1) IRスペクトル

IRスペクトルは、島津FTIR-8100M分光計によりKBr錠剤法で測定した。

(2) ¹H NMRスペクトル

¹H NMRは25℃で日本電子(270MHz)JNM-EX270FTNMR型を用いて測定した。

(3) 融点測定

融点は融点測定装置(三田村理工工業製 直熱式毛管融点測定装置)を用いて測定した。

(4) 元素分析

元素分析はYanagimotoCHNコーダーMT-3型を使用して行った。

(5) 純度測定

高速液体クロマトグラフ(HPLC)は、Hitachi C-4000型を用いて行った。

測定条件; カラム TSK-GEL for HPLC; フィルター、0.45 μm液体クロマトグラフ用; キャリヤー溶媒、メタノール; 流速 1.0 ml/min; 254 nm。

(6) 蛍光およびUVスペクトルの測定

蛍光スペクトルおよびUVスペクトルは石英ガラス上に真空蒸着法によって成膜した基板を用いて測定した。UVスペクトルはSHIMADZU UV-2200Aを用いて行った。スキャンスピードはFAST、スリット幅は2.0 nm、測定範囲は200~750 nmの範囲で行った。蛍光スペクトルは日立分光光度計F-4010とHAMAMATHU PHOTONIC MULTI-CHANNEL ANALYZER(PMA)を使用して行った。日立分光光度計F-4010ではEXバンドパスおよびEMバンドパスはともに3 nmとし、スキャンスピードは蛍光スペクトルでは60 nm/secで行った。またサンプルの照射角度は蛍光スペクトルでは45°で測定した。PMAではF-4010で求めた励起波長を45°で入射させ、スキャン時間5秒、積算回数5回で測定した。

(7) 膜厚の測定

マスクしたITO(陽極)被覆ガラス基板上に真空蒸着にて成膜した。膜厚の測定は膜とITOの断面を3点、DEKTAK³ STを使用して測定した。測定条件: 測定距離=1000 μm、測定速度=Low(50秒)、データ分析能=High、測定レンジ=65 KA、触針圧=1 mmg。

(8) EL素子の輝度-電流密度-電圧特性の測定

EL素子に約2秒間隔で直流電圧を2 Vまたは1 Vづつステップ状に印加し、その時の電流密度と輝度を約1秒後に測定した。輝度の測定にはTOPCON社製BM-8、直流電源は菊水PBX40-2.5、電流値の測定

17

18

にはデジタルマルチメーター（アドバンテストTR6846）を使用し、大気中で行った。

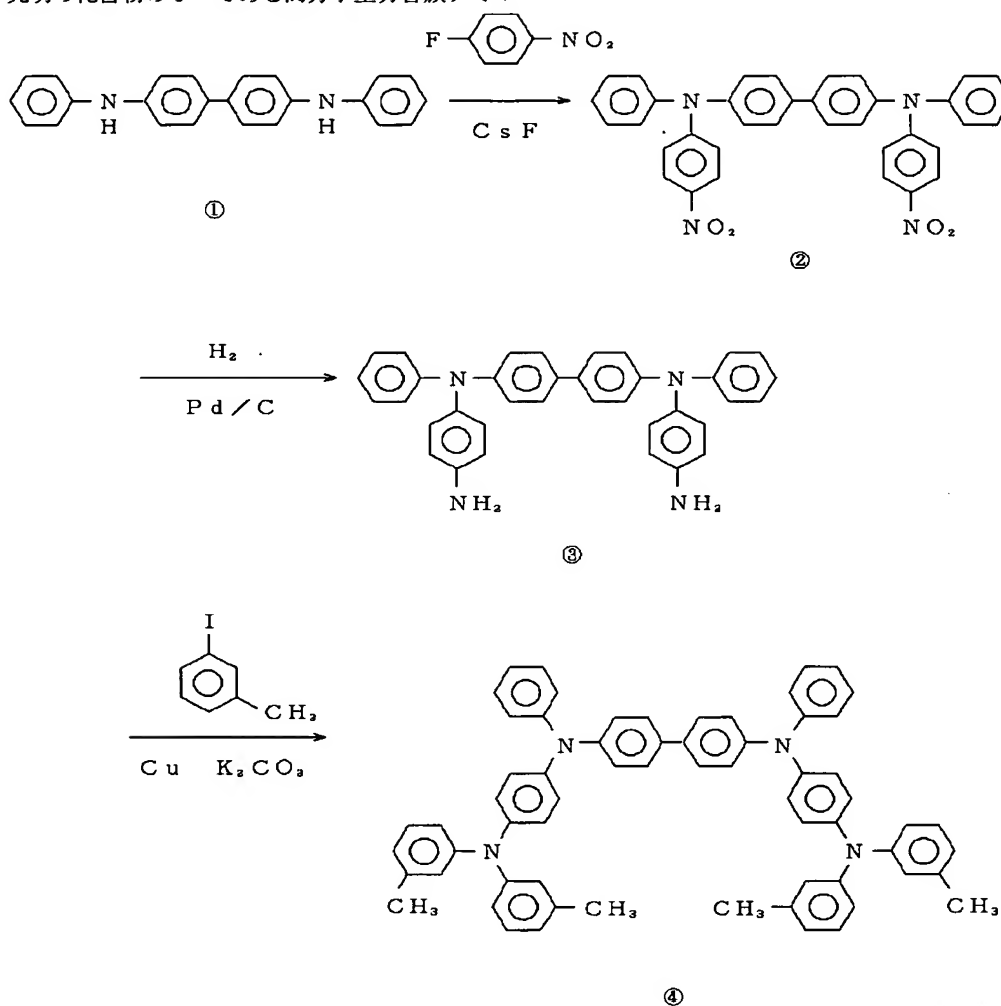
【0022】実施例1

下記の反応式によりN, N'-ジフェニルベンジジン①より、本発明の化合物の1つである高分子量芳香族アミ*

*N1(STBA-1)④を製造した。各工程毎の製法は次の(1)~(3)で説明する。

【0023】

【化20】



【0024】(1) N, N'-ジフェニル-N, N'-(4-ニトロフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン (DNTPD) ②の合成

N, N'-ジフェニルベンジジン① 9.02 g (26.8 mmol)、p-フルオロニトロベンゼン 12.6 g (89.1 mmol)、フッ化セシウム 18.1 g (119 mmol) に溶媒としてジメチルスルホキシド (DMSO) 100 ml を加え、窒素雰囲気下 120℃ で 24 時間攪拌した。反応終了後、冷水 2500 ml にかき混ぜながら注ぎ、粗結晶を得た。その後、60℃ で 12 時間真空乾燥させた。ここで未反応物の N, N'-ジフェニルベンジジン① と未反応の N, N'-ジフェニル-N, N'-(4-ニトロフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンとの分離は困難なので未反応

物と 3-ヨードトルエンを反応させ N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン (TPD) と N, N'-ジフェニル-N-(4-ニトロフェニル)-N-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンとしてから精製した。反応は粗結晶 24.2 g、3-ヨードトルエン 11.7 g (53.5 mmol)、炭酸カリウム 37.0 g (268 mmol)、活性化銅 17.0 g (268 mmol) を加え、窒素雰囲気下 220℃ で 24 時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を 1, 2-ジクロロエタンに溶かして濾過により銅を除去した。1, 2-ジクロロエタンをエバポレーターにて除去してから、カラムクロマトグラフィー法 (展開溶媒、1, 2-ジクロロエタン: n-ヘキサン = 1:

1、 $Rf=0.23$)によって精製を行った。構造確認はIRスペクトル、 1H NMRスペクトルと元素分析にて行い、それぞれのスペクトルを図1、図2に示した。

【0025】収率 43.7% (6.42g)

融点 190.0~191.8°C

IR (KBr, cm^{-1}): 1583 (NO_2)

1H NMR (270MHz, $CDCl_3$, TMS): δ (ppm) = 7.0~8.2 (m, 26H, Ar)

元素分析値 ($C_{16}H_{16}N_2O_4$ として):

分析値: C 73.08%, H 4.55%, N 9.39% 10

計算値: C 74.73%, H 4.53%, N 9.68%

【0026】(2) N, N'-ジフェニル-N, N'-(4-アミノフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン (DATPD) ③の合成

DNTPD 4.42g (7.98mmol) ②と5%パラジウム/カーボン3.20gにジメチルホルムアミド (DMF) 100mlを加え、室温、常圧、水素雰囲気中でニトロ基の還元反応を行った。反応終了後、パラジウム/カーボンを濾別し、濾液に冷水 (500ml) をかき混ぜながら注ぎ、DATPD ③粗結晶を得た。構造確認はIRスペクトル、 1H NMRスペクトルと元素分析にて行い、それぞれのスペクトルを図3、図4に示した。

【0027】収率 82.9% (3.43g)

IR (KBr, cm^{-1}): 3460, 3360 (NH_2)

1H NMR (270MHz, $CDCl_3$, TMS): δ (ppm) = 3.6 (s, 2H, NH_2), 6.8~7.5 (m, 27H, Ar)

元素分析値 ($C_{16}H_{16}N_2$ として):

分析値: C 86.06%, H 5.9%, N 8.28%,
計算値: C 85.85%, H 5.80%, N 8.34%

【0028】(3) 高分子量芳香族アミン1 (STBA-1) ④の合成

DATPD 1.90g (3.66mmol) ③、3-ヨードトルエン 2.2g (10.4mmol)、炭酸カリウム 4.81g (34.8mmol)、活性化銅 2.21g (34.8mmol)を加え、窒素雰囲気下220°Cで36時間攪拌した。反応終了後、反応混合物をテトラヒドロフラン (THF) に溶かして濾過により銅を除去した。THFをエバポレーターにて除去してから、カラムクロマトグラフィー法 (展開溶媒、クロロホルム:n-ヘキサン=1:2, $Rf=0.16$)によって精製を行った。さらに、トレイン・サブリーション法 (窒素ガス200cc/min, 380°C, 170°C)により昇華精製し、目的物④を得た。構造確認はIRスペクトル、 1H NMRスペクトルと元素分析にて行い、それぞれのスペクトルを図5、図6に示した。

【0029】収率 15.0% (0.483g)

融点 121.9~122.5°C

IR (KBr, cm^{-1}): 3032 (CH_3), 1269, 1290 [$(C_6H_5)_3N$]

1H NMR (270MHz, $CDCl_3$, TMS): δ (ppm) = 2.3 (s, 12H, CH_3), 6.8~7.6 (m, 42H, Ar)

元素分析値 ($C_{16}H_{16}N_4$ として):

分析値: C 87.4%, H 6.13%, N 6.31%,
計算値: C 87.44%, H 6.19%, N 6.37%

【0030】実施例2

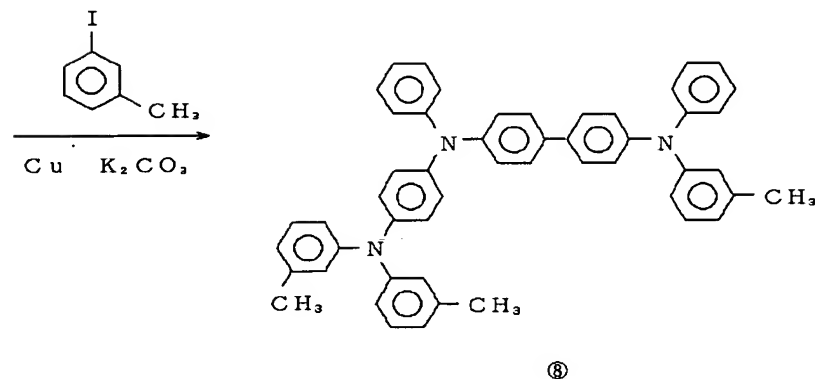
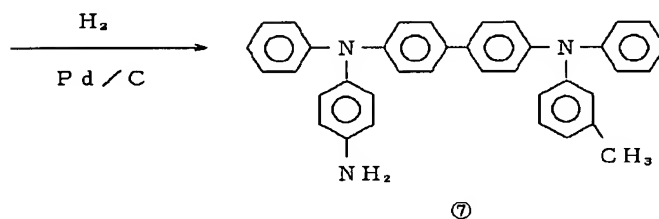
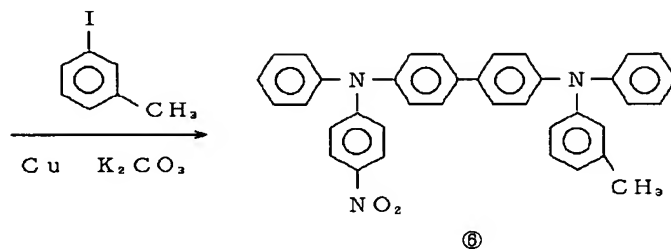
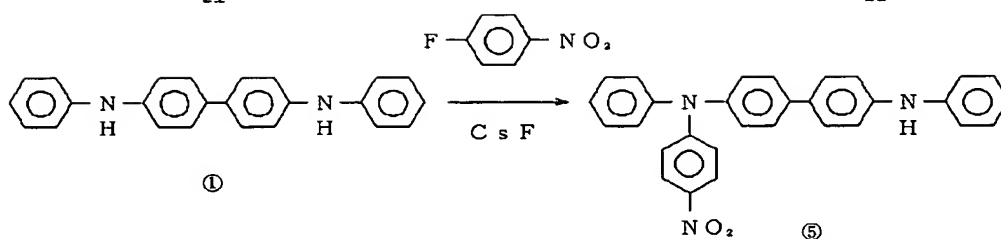
下記の反応式により、N, N'-ジフェニルベンジジン ①より、本発明の化合物の1つである高分子量芳香族アミン2 (STBA-2)を製造した。各工程毎の製法は次の(1)~(3)で説明する。

【0031】

【化21】

21

22



【0032】(1) N, N'-ジフェニル-N-(4-ニトロフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン (NTPD) ⑤の合成

N, N'-ジフェニルベンジジン 10.0 g (29.7 mmol) ①、p-フルオロニトロベンゼン 8.38 g (59.4 mmol)、フッ化セシウム 4.5 g (29.7 mmol) に溶媒として DMSO 120 ml を加え、窒素雰囲気下 100℃ で 24 時間攪拌した。反応終了後、冷水 2500 ml にかき混ぜながら注ぎ、N,

N'-ジフェニル-N-(4-ニトロフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン (NTPD) ⑤の粗結晶を得た。その後、60℃ で 12 時間真空乾燥させた。

収量 12.7 g

【0033】(2) N, N'-ジフェニル-N-(4-ニトロフェニル)-N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン (NPTP D) ⑥の合成

NTPD 12.7 g (27.7 mmol) ⑤、3-ヨードトルエン 12.1 g (55.4 mmol)、炭酸カリウム 19.1 g (138.5 mmol)、活性化銅 8.80 g (138.5 mmol) を加え、窒素雰囲気下 220°C で 36 時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を 1,2-ジクロロエタンに溶かして濾過により銅を除去した。1,2-ジクロロエタンをエバポレーターにて除去してから、カラムクロマトグラフィー法（展開溶媒、1,2-ジクロロエタン：n-ヘキサン=1:1、Rf=0.52）によって精製を行い、N,N'-ジフェニル-N-(4-ニトロフェニル)-N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン (NPTPD) ⑥を得た。

【0034】収率 31.9% (4.84 g)

元素分析値 (C, H, N, O として) :

分析値 : C 79.83%, H 5.28%, N 7.55%

計算値 : C 81.15%, H 5.34%, N 7.67%
なお、前記収率は (1) から (2) までのトータルの収率を示す。

【0035】(3) N,N'-ジフェニル-N-(4-アミノフェニル)-N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン (APTDP) ⑦の合成

NPTPD 4.84 g (8.83 mmol) ⑥と 5% パラジウムカーボン 1.77 g に DMF 100 ml を加え、室温、常圧、水素雰囲気下でニトロ基の還元反応を行った。反応終了後、パラジウム/カーボンを濾別し、濾液を冷水 (500 ml) にかき混ぜながら注ぎ、N,N'-ジフェニル-N-(4-アミノフェニル)-N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン (APTDP) ⑦の粗結晶を得た。収率 89.6% (4.09 g)。

【0036】(4) 高分子量芳香族アミン 2 (STBA-2) ⑧の合成

APTDP 0.65 g (1.26 mmol) ⑦、3-ヨードトルエン 0.824 g (3.78 mmol)、炭酸カリウム 1.76 g (12.6 mmol)、活性化銅 0.8 g (12.6 mmol) を加え、窒素雰囲気下 220°C で 36 時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を THF に溶かして濾過により銅を除去した。THF をエバポレーターにて除去してから、カラムクロマトグラフ

法（展開溶媒、クロロホルム：n-ヘキサン=1:2、Rf=0.26）によって精製を行った。さらにトレイン・サブリメーション法（窒素ガス 200 cc/min、320°C、150°C）により昇華精製して、高分子量芳香族アミン 2 (STBA-2) ⑧を得た。構造確認は IR スペクトル、¹H NMR スペクトルと元素分析にて行い、それぞれのスペクトルを図 7、図 8 に示した。

【0037】収率 14.6% (0.128 g)

融点 104.3~105.0°C

IR (KBr, cm⁻¹) : 3032 (CH₃)、1269、1290 [(C₆H₅)₂N]

¹H NMR (270 MHz, CDCl₃, TMS) : δ (ppm) = 2.3 (s, 9H, CH₃)、6.8~7.5 (m, 34H, Ar)

元素分析値 (C, H, N として) :

分析値 : C 87.76%, H 6.21%, N 6.13%

計算値 : C 87.77%, H 6.21%, N 6.02%

【0038】実施例 3

(1) ITO 基板のパターン付け

インジウムスズ酸化物 (ITO) をコートした ITO ガラス基板 (旭硝子製 15 Ω/□ 1500 Å) を 25 mm×25 mm に切り取り、ITO 面側の中央に Scotch 製のクリアテープ (幅 12 mm) を気泡が入らぬように貼り、これを腐食液に浸漬してパターン形成を行った。

【0039】(2) 基板の洗浄

基板洗浄は、特開平 6-49079 号公報第 24 欄、特開平 4-233195 号公報第 17 欄など記載の通常の方法にしたがって実施した。

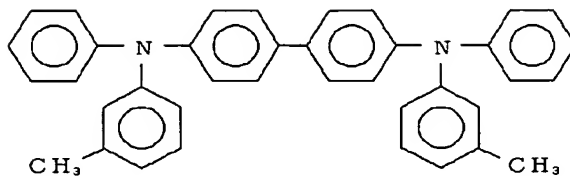
【0040】(3) 素子の作製

ホール輸送層としての STBA-1 (実施例 1 のもの)、電子輸送層として下記式の TPD と Alq は、真空蒸着により 3×10⁻⁵ Torr 下で 2~4 Å/s の蒸着速度で積層した。また金属電極である陰極は、Mg:Ag を 6.0×10⁻⁵ Torr 下で 10:1 の割合で 2000 Å の厚さに共蒸着したのち酸化保護膜として Ag を 1000 Å の厚さに蒸着積層した。電極面積は 5 mm×5 mm とした。なお、真空蒸着機は ULVAC SINKU KIKO VPC 260 を用いた。

【化 22】

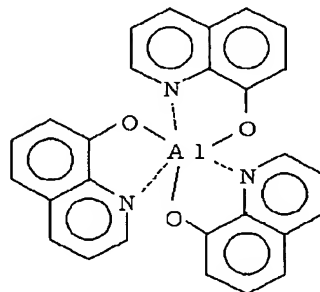
TPD

〔N, N' -ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン〕



Alq

〔(8-キノリノラト)アルミニウム錯体〕



【0041】(4) 高分子量芳香族アミン(STBA-1および2)の蛍光特性

図9~12にSTBA-1とSTBA-2の蒸着膜のそれぞれの励起スペクトルと蛍光スペクトルを示した。図

10の蛍光スペクトルからSTBA-1は433nmと 30 509nmにピークを持つ青緑色の発光を示し、図12*

*の蛍光スペクトルからSTBA-2は435nmにピークを持つ青紫色の発光を示すことがわかった。表1にイオン化ポテンシャル(HOMO)測定の結果を示した。

【0042】

【表1】

	I _p (eV)	E _g (eV)	E _a (eV)
STBA-1	5.1	3.0	2.1
STBA-2	5.1	3.0	2.1
TPD	5.4	3.1	2.3

Riken Kenki AC-1. により測定

【0043】擬電子親和力(LUMO)(E_a)はUV吸収スペクトルの吸収端(図13~14)から求めたエネルギーギャップを元に算出した。トリフェニルジアミン誘導体(TPD)と比べるとイオン化ポテンシャル(I_p)は0.3eV、エネルギーギャップ(E_g)は0.1eV小さくなっている。このことからTPDよりもITO(I_p=5.0eV)からのホールの注入が容易に行えることがわかる。また、蛍光ピーク波長がTPDと比べて深色シフトしたのはエネルギーギャップが小さくなっていることから説明できる。

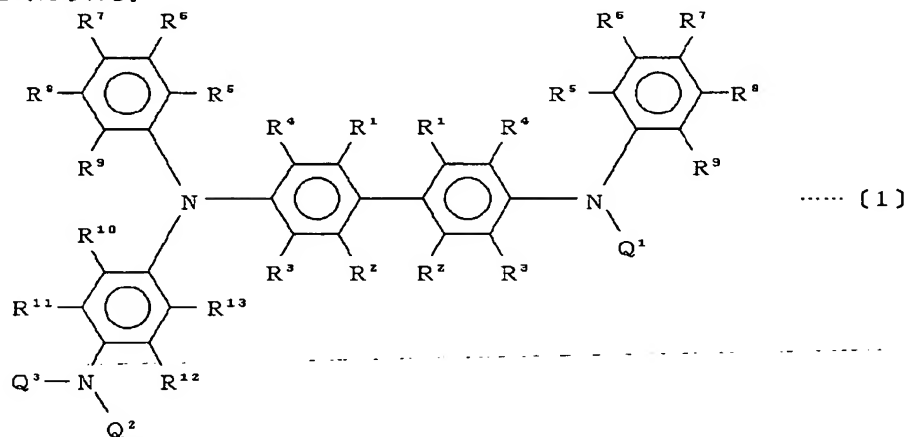
40 【0044】(5) 高分子量芳香族アミン-1(STBA-1)のホール輸送層への応用

電子輸送性のAlqを発光層とし、図15に示したITO/STBA-1(500Å)/Alq(500Å)/Mg:Agの構造で素子を作製した。ITOを陽極、Mg:Agを陰電極とし、直流電圧を印加すると素子から緑色発光がガラス基板を通して観察された。図16の(a)に素子のELスペクトルを、図16の(b)にSTBA-1のPLスペクトルを示した。ELスペクトルは520nm付近にピークを有する非常にブロードなものであり、これはSTBA-1膜のPLスペクトルと一

致しないことからAlqからの発光であることを確認した。したがってこの素子では、STBA-1がホール輸送層として機能し、電子輸送性のAlq層中でキャリアの再結合が起こりAlq分子が励起されているものと考えられる。

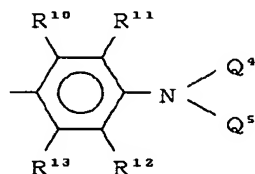
【0045】素子の輝度-電圧、電流密度-電圧、輝度-電流密度の関係を図17~19に示した。図17にみられるように、発光は3ボルトから始まり、電圧の上昇とともに輝度も上昇し、10ボルトで5,500cd/m²、12ボルトで最高輝度10,000cd/m²に達した。印加電圧が8ボルトの時、効率ももっとも高く1.7cd/Aであった。ホール輸送性の低分子芳香族アミンをホール輸送層としたAlqとの二層型素子では効率が3.2~3.5cd/Aであることを考えると低い値である。このように効率が低くなった原因として電流密度-電圧の関係からトリフェニルジアミン誘導体(TPD)をホール輸送層に用いた素子に比べるとSTBA-1を用いた素子の方が低電圧から電流が流れていることが挙げられる。これはSTBA-1のホール移動度が高いため、電子と再結合をしなかった過剰なホールが対極に抜け、電流が流れているものと考えられる。このことからホール移動度の低い材料をSTBA-1上に積層したり、電子移動度の高い材料を用いてキャリアの注入バランスを調整することにより高効率発光素子を作製できるものと考えられる。

*



(式中、Q¹は低級アルキルおよび低級アルコキシ基よりなる群から選ばれた置換基を有することもある、アリール基および式

【化24】



で表わされる基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれ

た基であり、Q²、Q³、Q⁴およびQ⁵は低級アルキルおよび低級アルコキシ基よりなる群から選ばれた置換基を有することもある、アリール基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²およびR¹³は、水素原子、低級アルキル基および低級アルコキシ基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基である)で表わされる高分子量芳香族アミン化合物。

2. 下記一般式〔2〕

【化25】

*【0046】(6) 高分子量芳香族アミン-1 (STBA-1) の寿命特性

前項(3)で作製した素子を大気中で10mA/cm²の一定電流、連続駆動で測定した(図20)。測定開始直後の輝度は5.2ボルトで126.7cd/m²であった。12時間後は6.2ボルトで114cd/m²、48時間後は7.1ボルトで105cd/m²、76時間後では7.9ボルトで100cd/m²であった。TPDを用いた二層型素子の寿命特性は初期輝度132cd/m²の輝度半減期が5.5時間であった。このことからSTBA-1を用いた素子の方が輝度の減少と電圧の上昇はかなり低く抑えられていることがわかる。これはSTBA-1のイオン化ポテンシャルがTPDのHOMOとITOの中間に位置することから、ITOからのホールの注入が容易に行われるために生じた結果である。また、TPD単層の素子は短時間で漏れ電流を発生するのに対してSTBA-1は漏れ電流を発生しない。このことはSTBA-1のアモルファスフィルム安定性に起因している。このようにSTBA-1はイオン化ポテンシャル(Ip)が低く、膜のアモルファス安定性に優れた材料である。

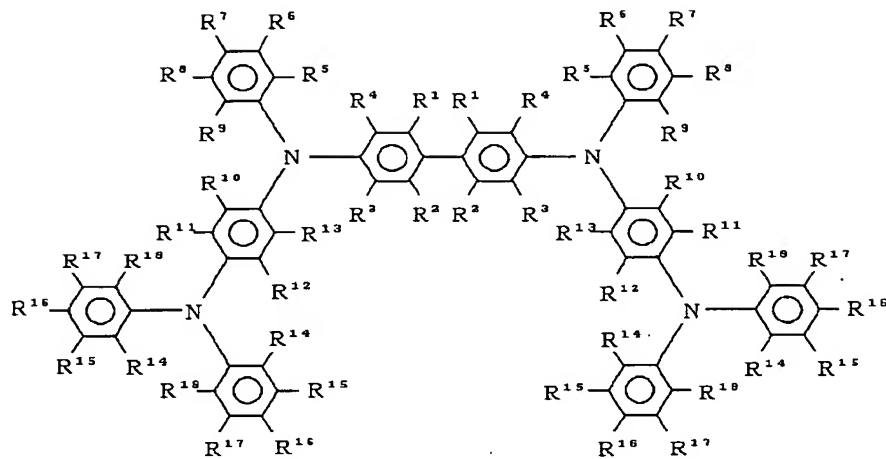
【0047】以下に本発明の実施態様項を列記する。

1. 下記一般式〔1〕

【化23】

29

30



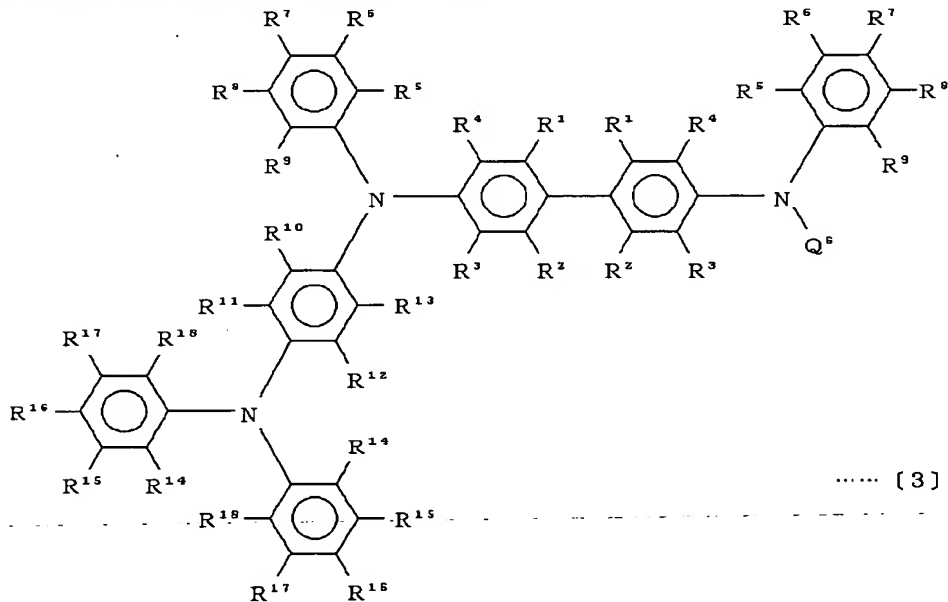
..... [2]

(式中、 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}$ および R^{18} は水素原子、低級アルキル基および低級アルコキシ基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基で*20

*ある)で表わされる高分子量芳香族アミン化合物。

3. 下記一般式〔3〕

〔化26〕



..... [3]

(式中、 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}$ および R^{18} は、水素原子、低級アルキル基および低級アルコキシ基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 Q^5 は、低級アルキルおよび低級アルコキシ基

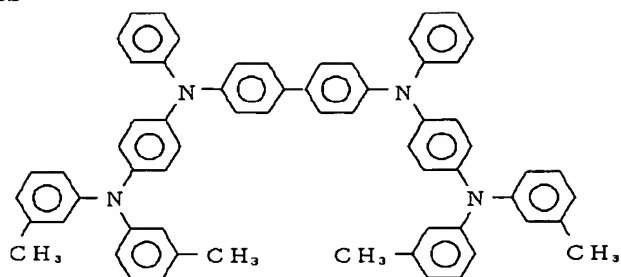
よりなる群から選ばれた置換基を有することもある、アリール基である)で表わされる高分子量芳香族アミン化合物。

4. 下記式④

〔化27〕

31

32

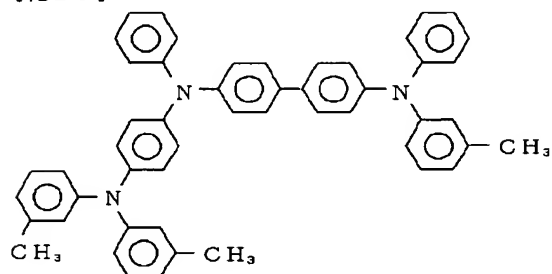


④

で示される高分子量芳香族アミン化合物。

5. 下記式⑧

【化28】



20

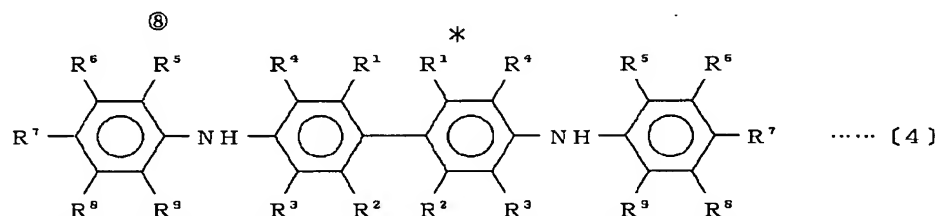
*で示される高分子量芳香族アミン化合物。

6. 前項1、2、3、4または5記載の化合物よりなるホール輸送性材料。

7. 前項6のホール輸送性材料を用いた有機EL素子。

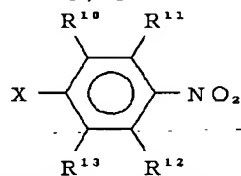
8. 下記一般式〔4〕

【化29】



(式中、 $R^1 \sim R^9$ は、前記と同一である)で表わされる N, N'-ジフェニル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンに、下記一般式〔5〕

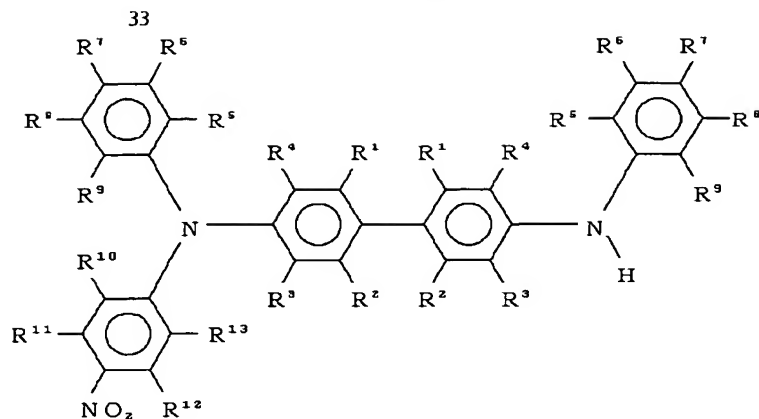
※ 【化30】



.....〔5〕

(式中、 $R^{10} \sim R^{13}$ は前記と同一であり、Xはハロゲンである)で示される1-ハロゲン化-4-ニトロベンゼ

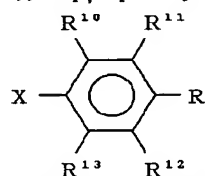
ンを反応させて、下記一般式〔6〕
【化31】



..... [6]

(式中、 $R^1 \sim R^{13}$ は前記と同一である)で示される
 N, N' -ジフェニル-N-(4-ニトロフェニル)-
 1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを得、つい*

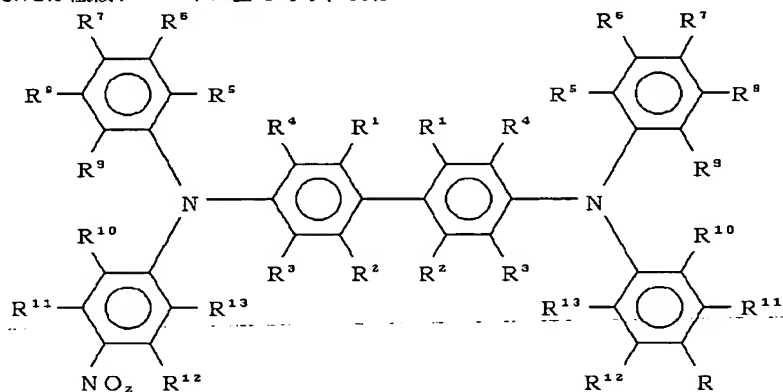
*で、これに、下記一般式〔7〕
 【化32】



..... [7]

(式中、 $R^{10} \sim R^{13}$ は前記と同一であり、 R は水素原
 子、低級アルキル基、低級アルコキシ基および置換基を
 有することもある、アリール基であり、前記置換基は、
 低級アルキル基または低級アルコキシ基であり、 X はハ※

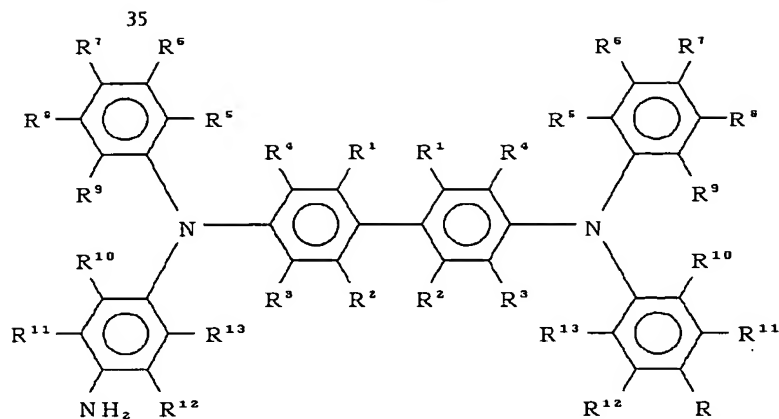
※ロゲンである)で示されるハロゲン化アリールを反応さ
 せ、下記一般式〔8〕
 【化33】



..... [8]

(式中、 $R^1 \sim R^{13}$ および R は前記と同一である)で示
 される N, N' -ジフェニル-N-(4-ニトロフェニル)-
 N' -(フェニル)-1, 1'-ビフェニル

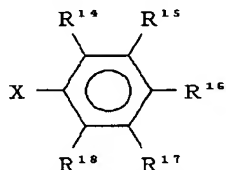
4, 4'-ジアミンを得、ついでこれを還元して下記一
 般式〔9〕
 【化34】



..... [9]

(式中、 $R^1 \sim R^{13}$ および R は前記と同一である)で示されるN, N'-ジフェニル-N-(4-アミノフェニル)-N'-(フェニル)-1, 1'-ビフェニル *

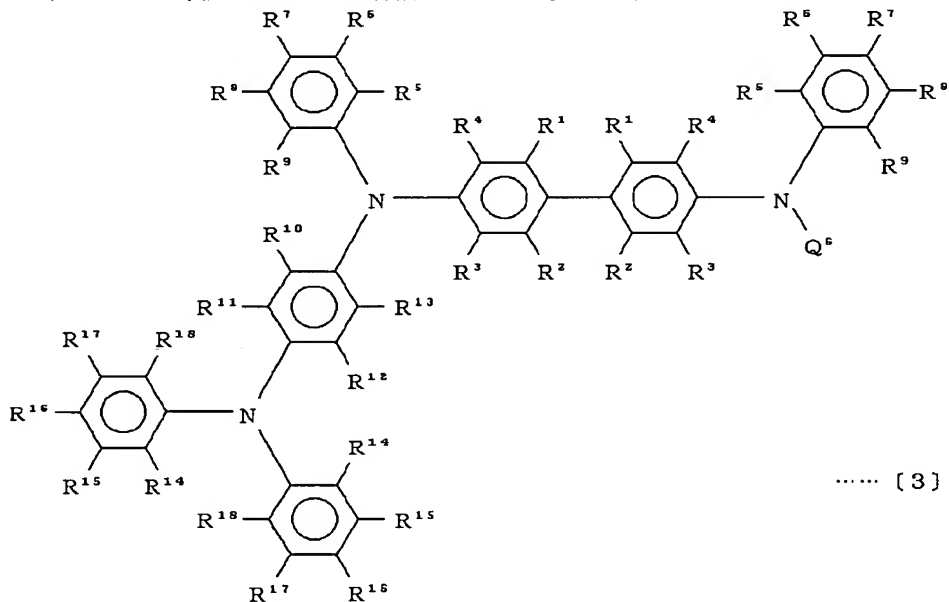
* 4, 4'-ジアミンとし、つぎに、この化合物に下記一般式 [10] 【化35】



..... [10]

(式中、 $R^{14} \sim R^{17}$ および X は前記と同一である)で示されるハロゲン化ベンゼンを反応させることを特徴とす*

※ 下記一般式 [3] 【化36】



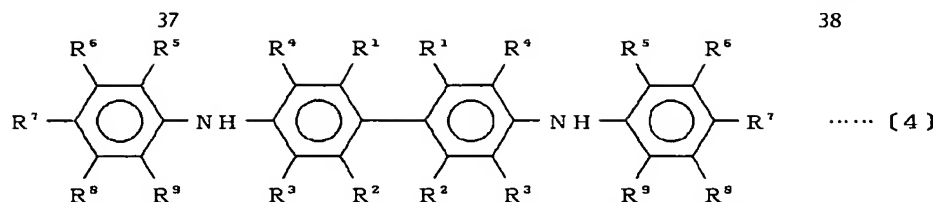
..... [3]

(式中、 $R^1 \sim R^{18}$ は前記と同一であり、 Q^6 は低級アルキルおよび低級アルコキシ基よりなる群から選ばれた置換基を有することもあるアリール基である)で示される

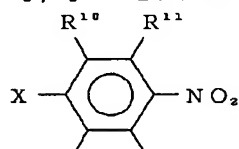
高分子量芳香族アミン化合物を製造する方法。

9. 下記一般式 [4]

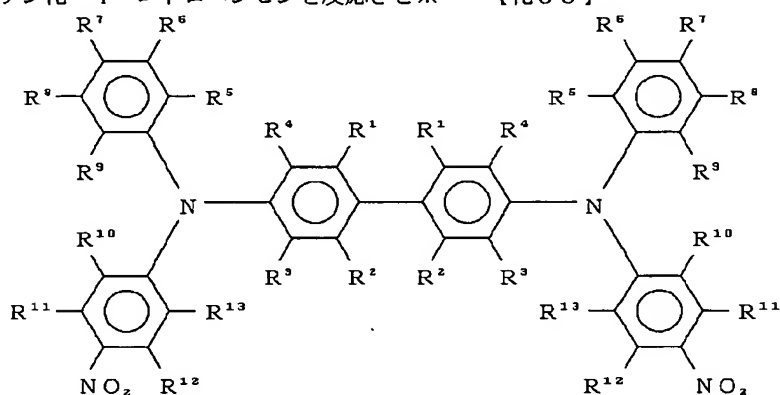
【化37】



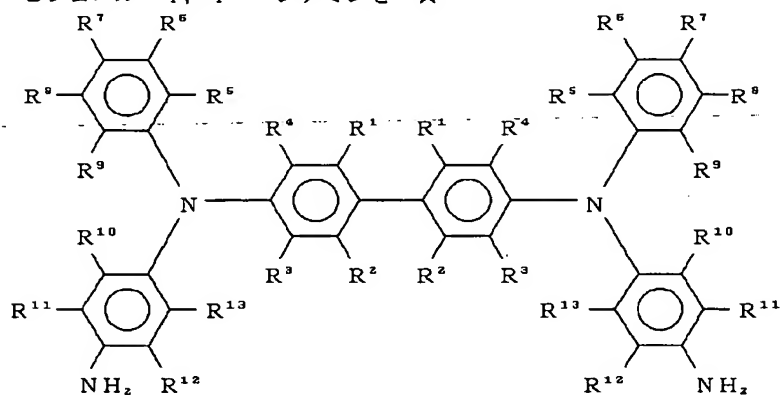
(式中、 $R^1 \sim R^9$ は前記と同一である)で示されるN, N'-ジフェニル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-* 【化38】



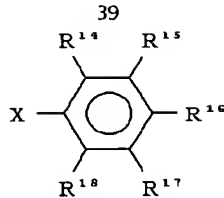
(式中、 $R^{10} \sim R^{13}$ およびXは前記と同一である)で示される1-ハロゲン化-4-ニトロベンゼンを反応させ※ 【化39】



(式中、 $R^1 \sim R^{13}$ は前記と同一である)で示されるN, N'-ジフェニル-N, N'-(4-ニトロフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを★ 30★得、ついで、これを還元して下記一般式【12】 【化40】



(式中、 $R^1 \sim R^{13}$ は前記と同一である)で示されるN, N'-ジフェニル-N, N'-(4-アミノフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンと 50 し、ついで、これに下記一般式【10】 【化41】



..... [10]

(式中、 $R^{14} \sim R^{18}$ およびXは前記と同一である)で示されるハロゲン化ベンゼンを反応させることを特徴とする下記一般式〔2〕で示される高分子量芳香族アミン化合物を製造する方法。

【0048】

【効果】

(1) 本発明により、新しい高分子量芳香族アミン化合物を提供することができた。

(2) 本発明の化合物は、ホール輸送性材料として各種電子部品材料として有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】N, N'-ジフェニル-N, N'-(4-ニトロフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(DNTPD)のIRスペクトル図である。

【図2】N, N'-ジフェニル-N, N'-(4-ニトロフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(DNTPD)のNMRスペクトル図である。

【図3】N, N'-ジフェニル-N, N'-(4-アミノフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(DATPD)のIRスペクトル図である。

【図4】N, N'-ジフェニル-N, N'-(4-アミノフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(DATPD)のNMRスペクトル図である。

【図5】実施例1の(3)で得られた本発明の高分子量芳香族アミン1(STBA-1)のIRスペクトル図である。

【図6】実施例1の(3)で得られた本発明の高分子量芳香族アミン1(STBA-1)のNMRスペクトル図である。

【図7】実施例2の(4)で得られた高分子量芳香族アミン2(STBA-2)のIRスペクトル図である。

【図8】実施例2の(4)で得られた高分子量芳香族アミン2(STBA-2)のNMRスペクトル図である。

【図9】実施例1の(3)で得られた高分子量芳香族アミン1(STBA-1)の蒸着膜の励起スペクトル図である。

ある。

【図10】実施例1の(3)で得られた高分子量芳香族アミン1(STBA-1)の蒸着膜の蛍光スペクトル図である。

10 【図11】実施例2の(4)で得られた高分子量芳香族アミン2(STBA-2)の蒸着膜の励起スペクトル図である。

【図12】実施例2の(4)で得られた高分子量芳香族アミン2(STBA-2)の蒸着膜の蛍光スペクトル図である。

【図13】実施例1の(3)で得られた高分子量芳香族アミン1(STBA-1)の蒸着膜のUV吸収スペクトル図である。

20 【図14】実施例2の(4)で得られた高分子量芳香族アミン2(STBA-2)の蒸着膜のUV吸収スペクトル図である。

【図15】本発明の実施例3の(5)で作製した有機EL素子の積層構造を示す。

【図16】(a)は本発明の実施例3の(5)で作製した有機EL素子のELスペクトルを示し、(b)は実施例1の(3)で得られた高分子量芳香族アミン1(STBA-1)の蒸着膜のPLスペクトルを示す。

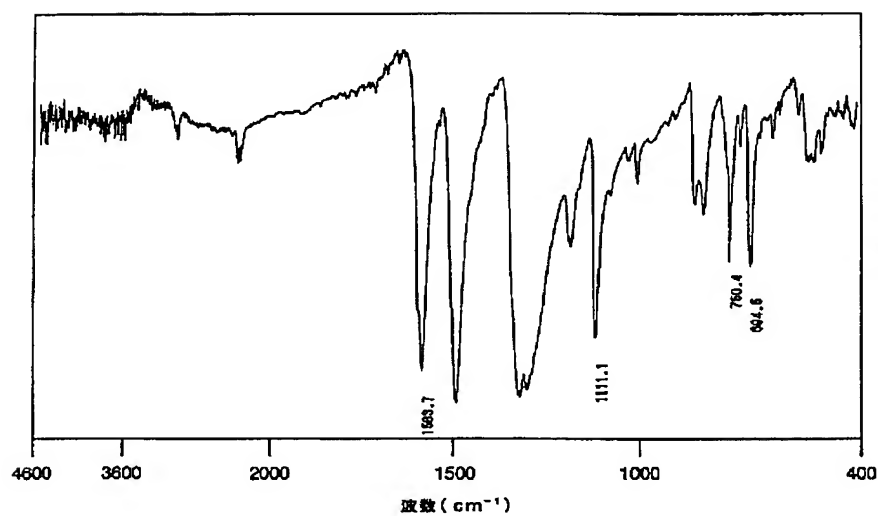
【図17】実施例3の(5)で作製した有機EL素子の輝度-電圧特性を示すグラフである。

30 【図18】実施例3の(5)で作製した有機EL素子の電流密度-電圧特性を示すグラフである。

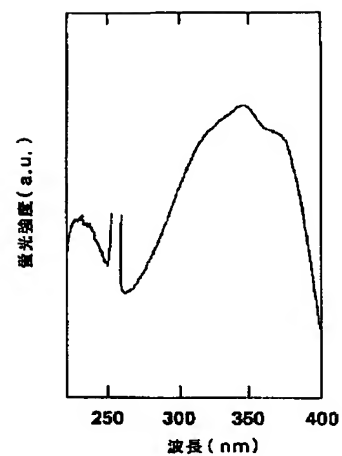
【図19】実施例3の(5)で作製した有機EL素子の輝度-電流密度特性を示すグラフである。

【図20】白丸印は実施例3の(5)で作製した有機EL素子の輝度-駆動時間特性を示し、黒丸印はその電圧-駆動時間特性を示し、白三角印はITO/TPD(400Å)/Alq(600Å)/Mg:Ag素子構造の有機EL素子の輝度-駆動時間特性を示し、黒三角印はその電圧-駆動時間特性を示す。

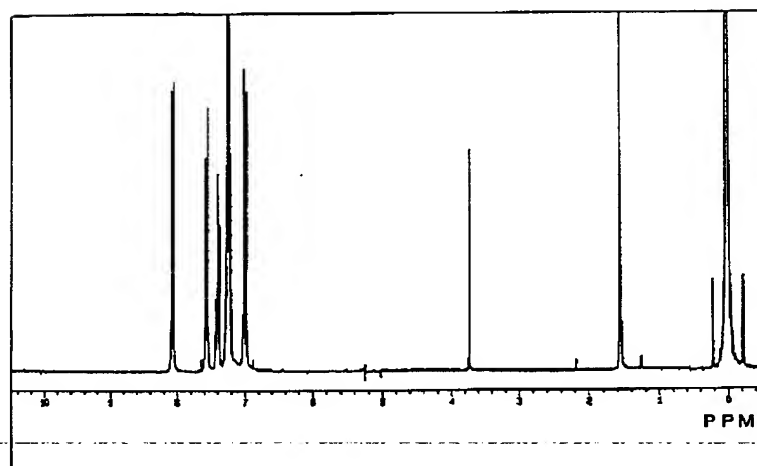
【図1】



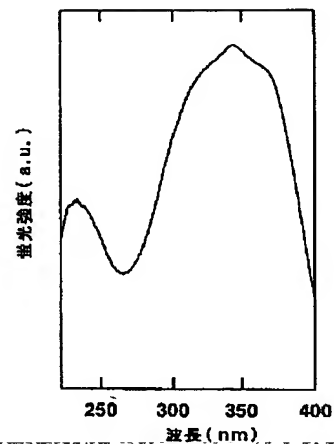
【図9】



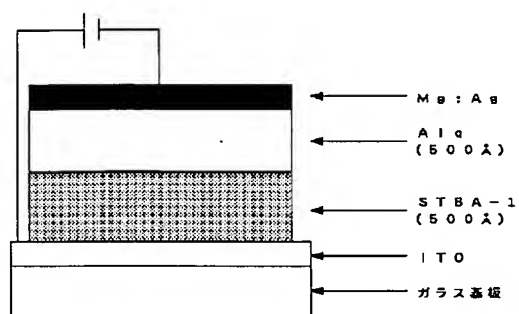
【図2】



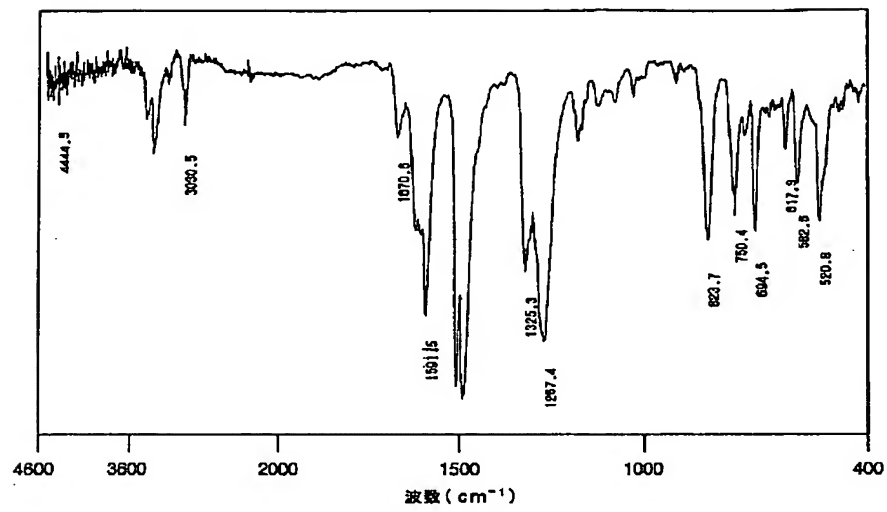
【図11】



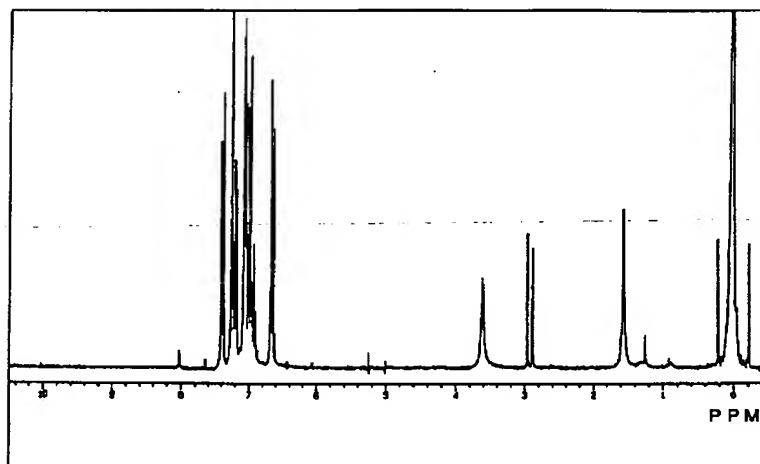
【図15】



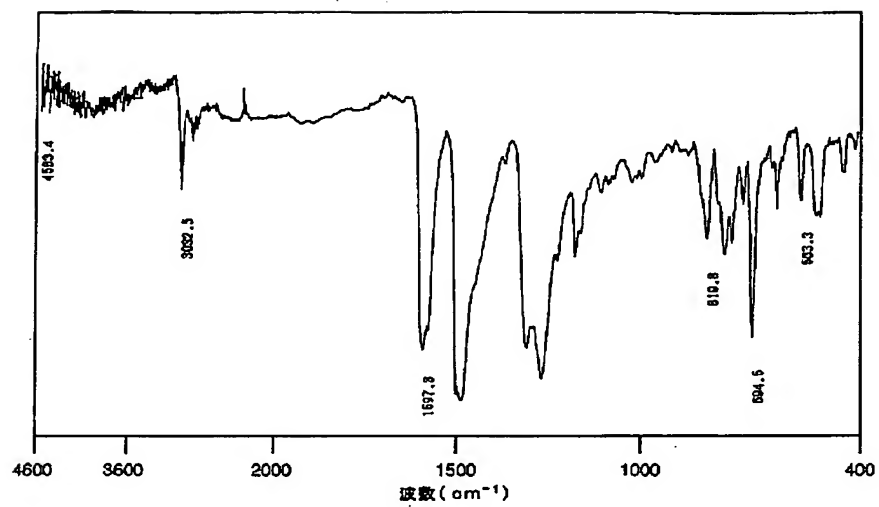
【図3】



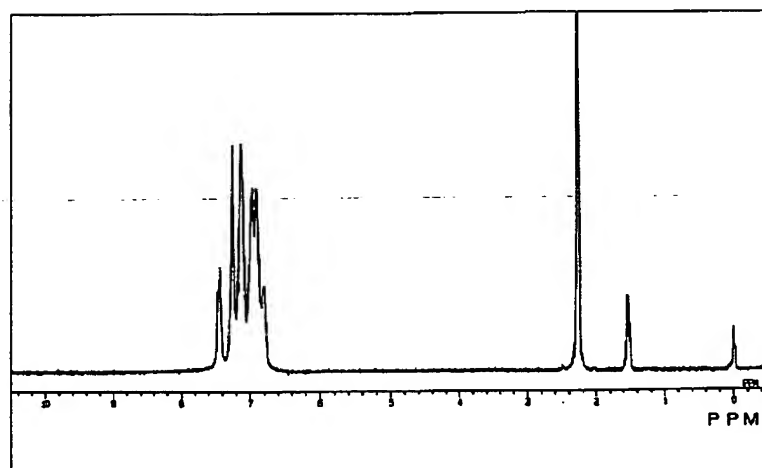
【図4】



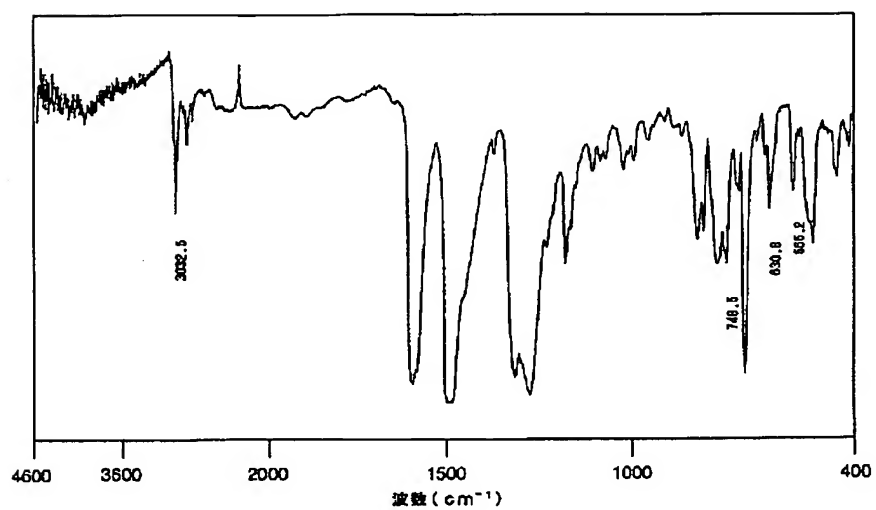
【図5】



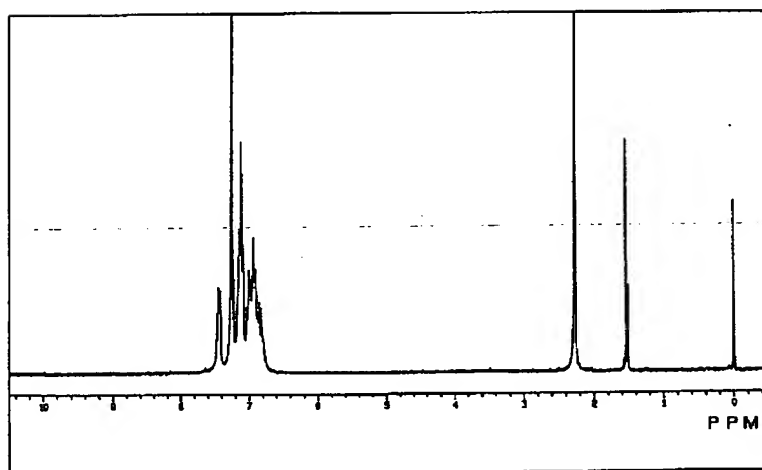
【図6】



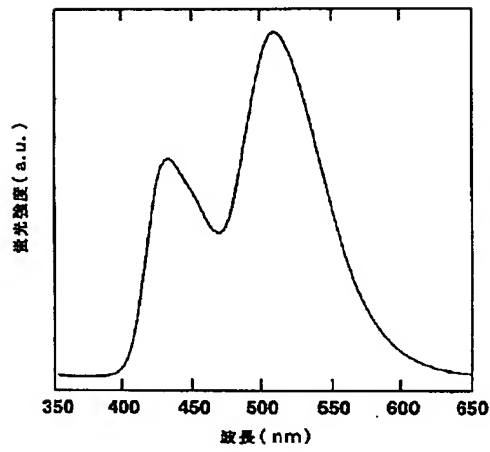
【図7】



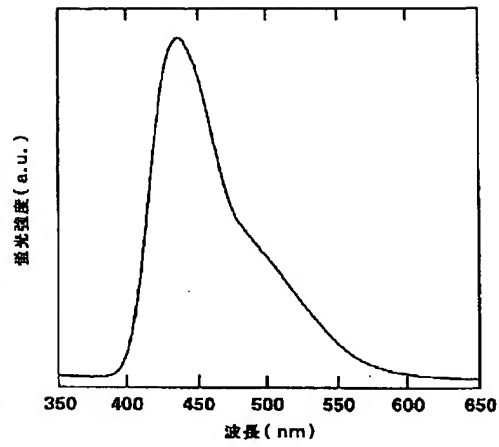
【図8】



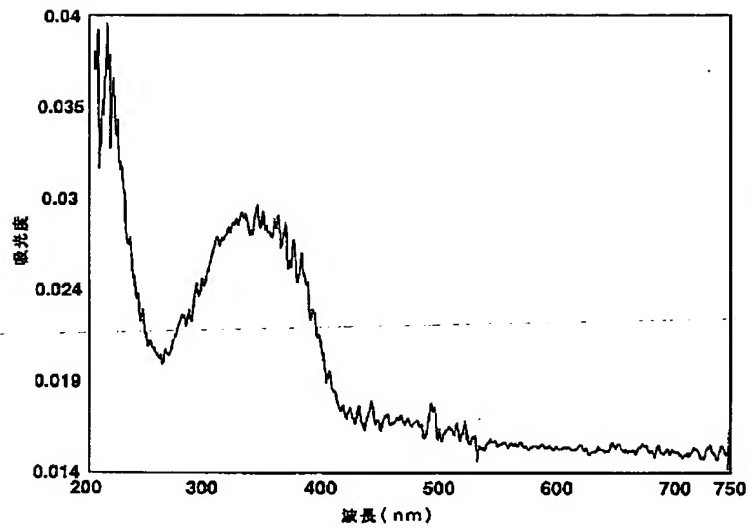
【図10】



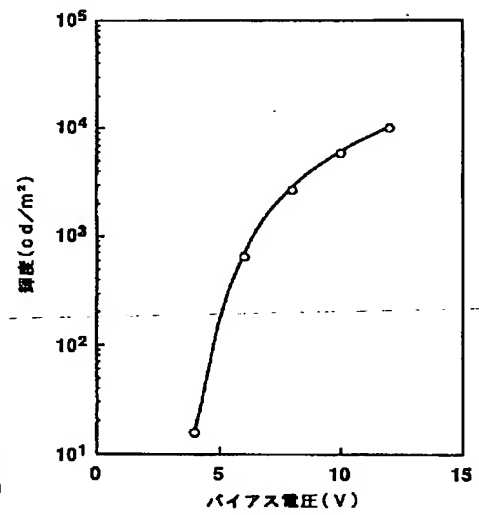
【図12】



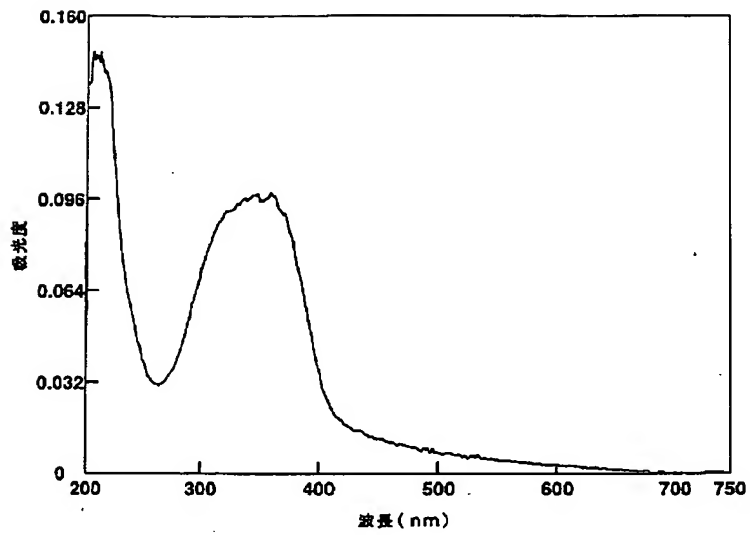
【図13】



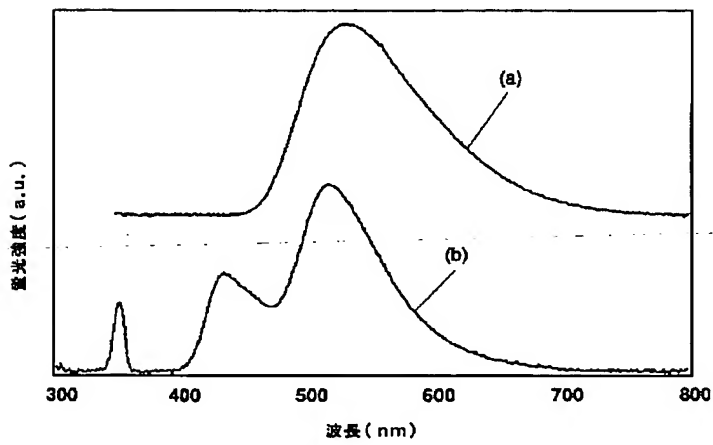
【図17】



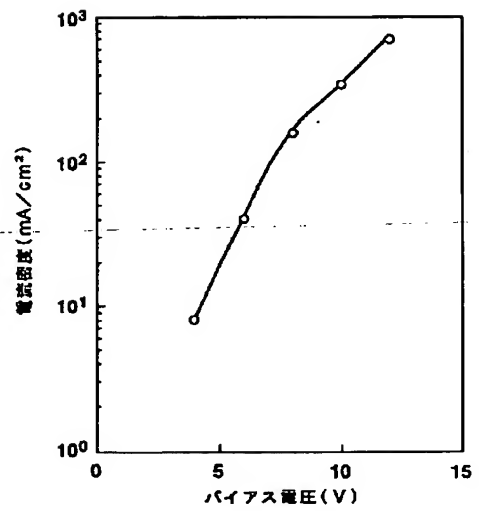
【図14】



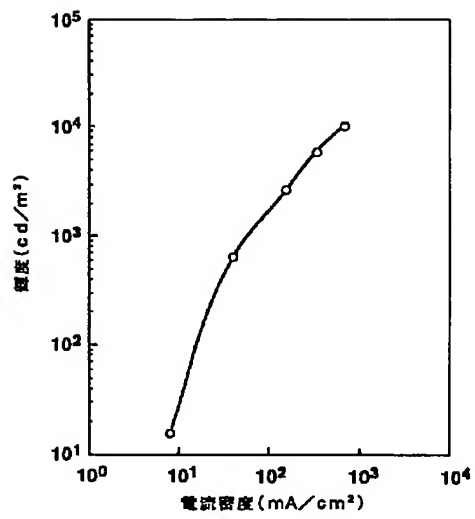
【図16】



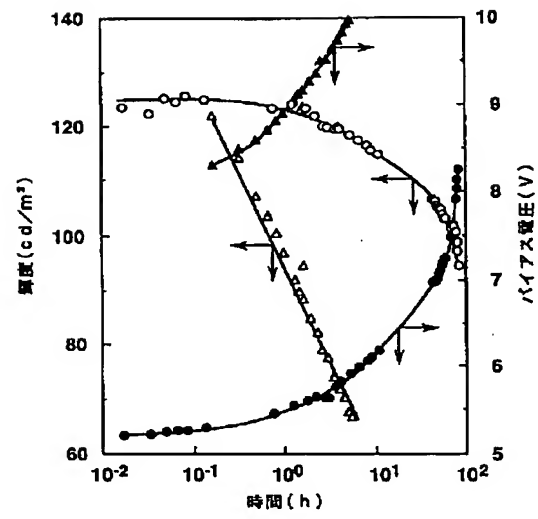
【図18】



【図19】



【図20】



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成17年2月3日(2005.2.3)

【公開番号】特開平9-301934

【公開日】平成9年11月25日(1997.11.25)

【出願番号】特願平8-140960

【国際特許分類第7版】

C 0 7 C 211/54

C 0 7 C 217/92

C 0 9 K 11/06

【F I】

C 0 7 C 211/54

C 0 7 C 217/92

C 0 9 K 11/06

Z

【手続補正書】

【提出日】平成16年3月1日(2004.3.1)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

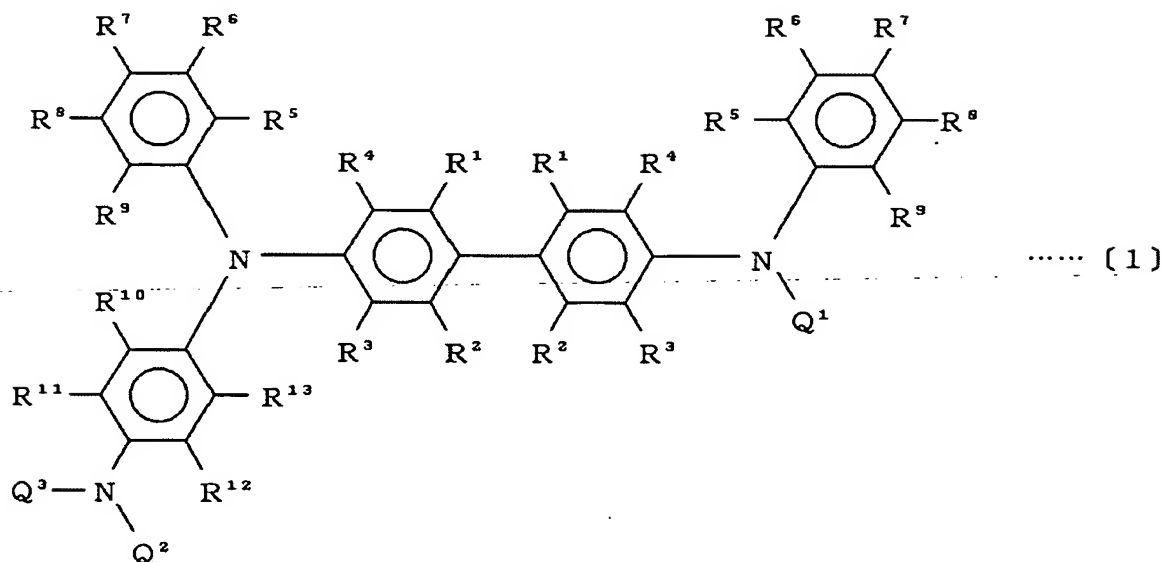
【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

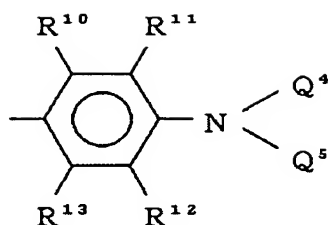
【請求項1】

下記式(1)



(式中、 Q^1 は低級アルキルおよび低級アルコキシ基よりなる群から選ばれた置換基を有することもある、アリール基および式

【化 2】



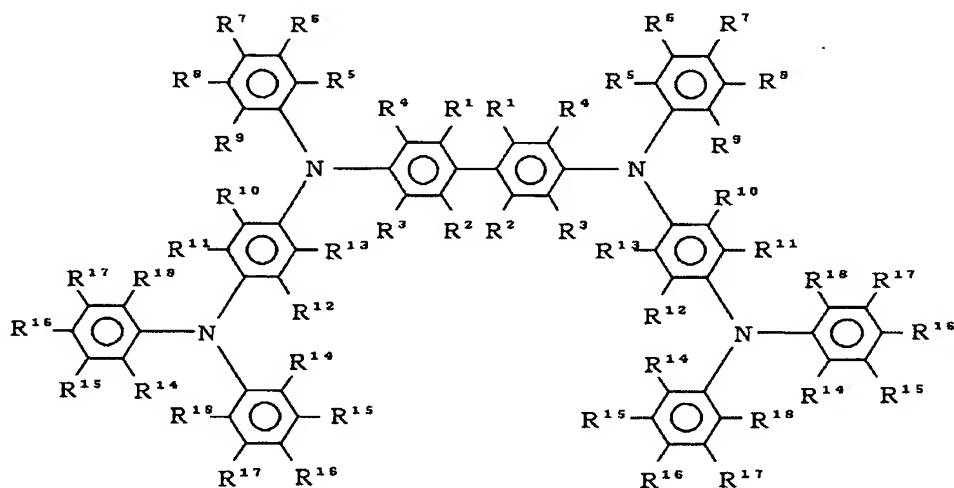
で表わされる基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 および Q^5 は低級アルキルおよび低級アルコキシ基よりなる群から選ばれた置換基を有することもある、アリール基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、水素原子、低級アルキル基および低級アルコキシ基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基である）

で表わされる高分子量芳香族アミン化合物。

【請求項 2】

下記一般式〔2〕

【化 3】



.....〔2〕

（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} および R^{18} は水素原子、低級アルキル基および低級アルコキシ基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基である）

で表わされる高分子量芳香族アミン化合物。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 記載の高分子量芳香族アミン化合物よりなるホール輸送性材料。

【請求項 4】

請求項 3 記載のホール輸送性材料を含有する有機 EL 素子。